

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/15854 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/06, 7/48 (74) Anwalt: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09491

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. August 2001 (17.08.2001)

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:

100 41 211.4 22. August 2000 (22.08.2000) DE

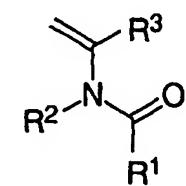
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF HYDROPHILIC GRAFT COPOLYMERS WITH N-VINYLMINE AND/OR OPEN-CHAINED N-VINYLMIDE UNITS IN COSMETIC FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG HYDROPHILER PFROPFCOPOLYMERE MIT N-VINYLMIN- UND/ODER OFFEN-KETTIGEN N-VINYLMIDEINHEITEN IN KOSMETISCHEN FORMULIERUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to the use of graft copolymers obtained by radical graft copolymerisation of a) at least one open-chained N-vinylamide compound of general formula (I) wherein R¹, R², R³ represents H or C₁-C₆-alkyl and b) optionally, one or several other copolymerizable monomers on a polymer graft base c) for cosmetic applications, with the proviso that if the polymer graft base is a compound containing polyether, the copolymerizable polymer b) does not represent vinyl ester.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Pfropfcopolymerisaten von a) mindestens einer offenkettigen N-Vinylamidverbindung der allgemeinen Formel (I), wobei R¹, R², R³ = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, und b) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren auf eine polymere Pfropfgrundlage c), für kosmetische Anwendungen, mit der Maßgabe, daß falls die polymere Pfropfgrundlage eine polyetherhaltige Verbindung ist, das copolymerisierbare Polymer b) kein Vinylester darstellt.

Verwendung hydrophiler Ppropfcopolymere mit N-Vinylamin- und/oder
offenkettigen N-Vinylamideinheiten in kosmetischen Formulierungen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Ppropfcopolymerisaten als Bestandteil in kosmetischen Mitteln. Die Ppropfcopolymerisate entstehen dabei durch Ppropfung von monoethylenisch ungesättigten, offenkettigen N-Vinylamideinheiten enthaltenden Monomeren auf eine polymere Ppropfgrundlage.

Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungsmittel, z.B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern. Ihre Aufgabe in der Haarkosmetik dagegen bestehen darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen.

So werden Conditioner dazu eingesetzt, um die Trocken- und Nasskämmbarkeit, Gefühl, Glanz und Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Bevorzugt werden wasserlösliche Polymere mit polaren, häufig kationischen Funktionalitäten eingesetzt, die eine größere Affinität zur strukturell bedingten negativen Oberfläche des Haares aufweisen. Struktur und Wirkungsweise verschiedener Haarbehandlungspolymere sind in Cosmetic & Toiletries 103 (1988) 23 beschrieben. Handelsübliche Conditionerpolymere sind z.B. kationische Hydroxyethylcellulose, kationische Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, z.B. Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und quartieriertem N-Vinylimidazol, Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid oder Silikone.

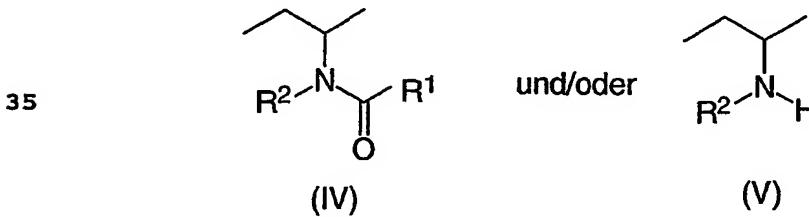
35 Zur Festigung von Haarfrisuren werden Vinyllactam-Homo- und Copolymeren und Carboxylatgruppenhaltige Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarfestigerharze sind zum Beispiel eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des Haares.

Schwierigkeiten bereitet oft die Kombination verschiedener Eigenschaften wie zum Beispiel starke Festigung und angenehmer Griff des Haares.

Die WO-A-96/03969 beschreibt Haarpflegemittel, enthaltend ein N-Vinylformamid-Homopolymer oder ein Copolymer aus N-Vinylformamideinheiten und einem weiteren Vinylmonomer, ausgewählt unter Styrolen, Alkylestern von Acryl- und Methacrylsäure; Vinylestern
5 der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO-Alkyl}$, N-Alkyl-substituierten Acryl- und Methacrylamiden, Estern von Fumar-, Itacon- und Maleinsäure, Vinylethern, Hydroxy-funktionalisierten Acrylaten und Methacrylaten, Acrylamid, nicht-Alkyl-substituierten Acrylamiden und cyclischen Amiden. Als konkretes Beispiel für ein cyclisches
10 Amid wird N-Vinylpyrrolidon genannt. Weitere Beispiele für Vinylmonomere sind sekundäre, tertiäre und quarternäre Amine, wie Dimethyl-diallylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylmethacrylat oder Dimethylaminopropyl-methacrylat.
15 DE 19640363 beschreibt Copolymerne aus N-Vinylformamid und quarterniertem N-Vinylimidazol sowie deren Anwendungen in der Kosmetik.

DE 19907587.5 beschreibt die Verwendung von Polymerisaten, die
20 erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von mindestens einem Vinylester in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen und gegebenenfalls eines oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktion in haarkosmetischen Formulierungen. Als copolymerisierbare Monomere ist u.a. Vinylformamid genannt.

Die DE-A1-44 09 903 beschreibt N-Vinyleinheiten enthaltende Ppropfpolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Dabei werden auf einer Ppropfgrundlage, welches
30 ein Polymerisat ist, das jeweils mindestens 5 Gew.-% Einheiten der Formeln



40 enthält, wobei R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, monoethylenisch ungesättigte Monomere aufgepfropft. Als monoethylenisch ungesättigte Monomere kommen alle ethylenisch ungesättigten Monomere in Frage, deren Polymerisation durch die Amingruppen in freier oder in Salzform nicht inhibiert wird, wie
45 z.B. monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salze und Ester mit C₁- bis C₃₀-Alkoholen. Eine Eignung dieser

Pfropfcopolymere als Wirkstoff in kosmetischen Formulierungen wird nicht genannt.

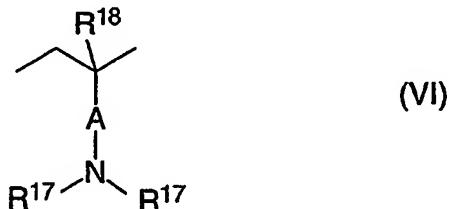
Die WO 96/34903 beschreibt N-Vinyleinheiten enthaltende Pfropf-
5 polymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.
Dabei werden auf einer Pfropfgrundlage, welches ein Polymerisat
ist, das mindestens 3 Einheiten eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids ent-
halten, und/oder Polytetrahydrofuran enthalten, monoethylenisch
ungesättigte Monomere aufgepfropft und anschließend zumindest
10 teilweise verseift. Eine Eignung dieser Pfropfcopolymere als
Wirkstoff in kosmetischen Formulierungen wird nicht genannt.

Aus der US-A-5 334 287 sind Pfropfpolymerisate bekannt, die durch
radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylcarbonsäure-
15 amiden, vorzugsweise N-Vinylformamid, und gegebenenfalls anderen
Monomeren in Gegenwart von Monosacchariden, Oligosacchariden,
Polysacchariden oder jeweils deren Derivaten und gegebenenfalls
Hydrolyse der einpolymerisierten Gruppe N-Vinylcarbonsäureamide
unter Bildung von Vinylamineinheiten erhältlich sind. Eine
20 Eignung dieser Pfropfcopolymere als Wirkstoff in kosmetischen
Formulierungen wird nicht genannt.

In der WO 9825981 werden amphiphile Pfropfpolymerne durch Pfropfen
hydrophober Monomerer, wie z.B. Styrol, auf Polymere die
25 Strukturelemente der Formel (IV) und/oder (V) enthalten
synthetisiert. Die dabei erhaltenen Pfropfpolymeren werden u.a.
als Zusatzstoffe zu kosmetischen Formulierungen verwendet.

In der DE-A1-196 40 363 wird die Verwendung wasserlöslicher
30 Copolymerne als Wirkstoff in kosmetischen Formulierungen
beansprucht. Als charakteristisches Strukturelement enthält
das Copolymer Einheiten der allgemeinen Formel (VI) und

35

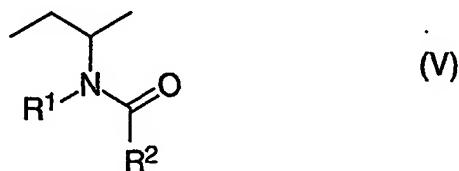


- 40 worin A für eine chemische Bindung oder eine Alkylengruppe steht,
die Reste R¹⁷ unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl,
Aryl oder Aralkyl und R¹⁸ für H, Alkyl oder Aralkyl stehen.
- 45 Körperpflegecremes, die ein Monoaldehyd-modifiziertes Vinylamin-
polymer enthalten, sind aus der US 5 270 379 bekannt.

4

Copolymere, die beispielsweise als Haarfestiger Verwendung finden und aufgebaut sind aus N-Vinylamidmonomeren der Formel

5



- 10 worin R1 und R2 für H oder C₁-C₅-Alkyl stehen und das Comonomer ausgewählt ist unter Vinylethern, Vinyllactamen, Vinylhalogeniden, Vinylestern einbasiger gesättigter Carbonsäuren, (Meth)acrylsäureestern, -amiden und -nitrilen und estern, Anhydriden und Imiden der Maleinsäure sind aus der DE 14 95 692
15 bekannt.

In der US 4 713 236 sind Haarconditioner auf Basis von Vinylamin-einheiten enthaltenden Polymeren beschrieben. Genannt sind dabei insbesondere Polyvinylamin sowie dessen Salze, α -substituierte
20 Polyvinylamine wie z.B. Poly-(α -aminoacrylsäure) oder auch Copolymeren, die neben Vinylamin Comonomere wie Vinylalkohol, Acrylsäure, Acrylamid, Maleinsäureanhydrid, Vinylsulfonat und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure einpolymerisiert enthalten.

25

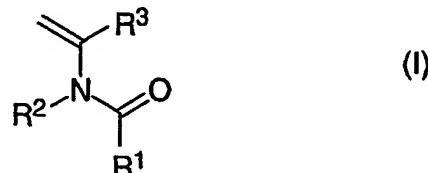
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es Polymere zu finden, die für kosmetische Anwendungen gut geeignet sind und beispielsweise im Gebiet Haarkosmetik gute anwendungstechnische Eigenschaften wie angenehmer Griff und gleichzeitig gute Konditionierwirkung
30 bzw. eine gute Festigungswirkung aufweisen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von hydrophilen Ppropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Ppropfcopolymerisation von

35

- a) mindestens einer offenkettigen N-Vinylamidverbindung der allgemeinen Formel (I)

40



45

- wobei R¹, R², R³ = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, und
b) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

auf eine polymere Ppropfgrundlage c)

für kosmetische Anwendungen.

5 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Ppropfung auf die polymere Ppropfgrundlage c) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als Ppropfung vorstellbar.

10

Je nach Ppropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Ppropfpolymerisate als auch Mischungen der o.g. Ppropfpolymerisate mit ungepfropften Verbindungen c) und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren a) und b) zu verstehen.

15

Unter wasserlöslichen Polymeren sollen hier Polymere verstanden werden, die sich zu mindestens 1 g/l bei 20°C in Wasser lösen.

Unter wasserdispergierbaren Polymeren sollen hier Polymere verstanden werden, die unter Rühren in dispergierbare Partikel zerfallen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate werden als offenkettige N-Vinylamidverbindung a) der allgemeinen Formel (I) beispielsweise folgende Monomere eingesetzt: N-Vinyl-
25 formamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-butyramid. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid.

30 Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe a) wie z.B. Mischungen aus N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid, copolymerisiert werden.

Die polymere Ppropfgrundlage c) wird bevorzugt ausgewählt aus

35

- c1) polyetherhaltigen Verbindungen
- c2) Polymerisaten, die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidon-einheiten einpolymerisiert enthalten
- c3) Polymerisaten, die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkohol-
40 Einheiten enthalten
- c4) natürliche Substanzen c4), die Saccharid-Strukturen enthalten

Als polyetherhaltige Verbindung c1) können sowohl Polyalkylen-oxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und
45 weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden.

Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende Struktureinheiten.

6

$-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH_2)_4-O-$, $-CH_2-CH(R^9)-O-$,
 $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-O-$

mit

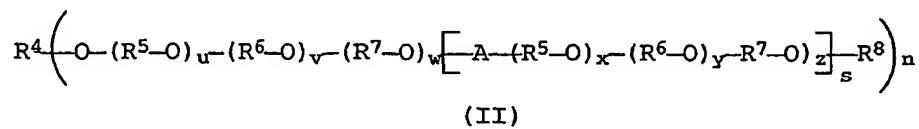
5

R^9 C_1-C_{24} -Alkyl;

R^{10} Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$.

10 Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymeren als auch um statistische Copolymeren und Blockcopolymere handeln.

15 Bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel II verwendet, mit einem Molekulargewicht >300

**20**

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

25 R^4 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$, Polyalkoholrest;

R^8 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$;

30 R^5 bis R^7

$-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^9)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$;

R^9 C_1-C_{24} -Alkyl;

35 R^{10} Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$;

A $-C(=O)-O$, $-C(=O)-B-C(=O)-O$,
 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O$;

40 B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

n 1 bis 1000;

s 0 bis 1000;

45

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

5 w 0 bis 5000:

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

10 z 0 bis 5000.

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-

15 Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge C₁-C₂₄ bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C₁-C₂₄ verethert bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden.

20 Als Alkylreste für R⁴ und R⁸ bis R¹⁰ seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

35 Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylketten genannt.

40 Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich größer 300 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

45 Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpoly-

merivate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutyleneoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus

5 Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid 10 in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen b) verwendet werden.

15 Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckerkalkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch ver-
20 teilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

25 Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als poly-
etherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und
30 aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether c1) Polymerisate der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von
35 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-, Poly-
alkoholrest;

40 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

R⁵ bis R⁷
-(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- , -(CH₂)₄- , -CH₂-CH(R⁹)- , -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

45 R⁹ C₁-C₁₂-Alkyl;

9

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

n 1 bis 8;

5 s 0;

u 2 bis 2000;

v 0 bis 2000;

10

w 0 bis 2000.

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether b) Polymerivate
der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht
15 von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen
unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

20 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

R⁵ bis R⁷

-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁹)-, -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

25 R⁹ C₁-C₆-Alkyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

n 1;

30

s 0;

u 5 bis 500;

35 v 0 bis 500;

w 0 bis 500.

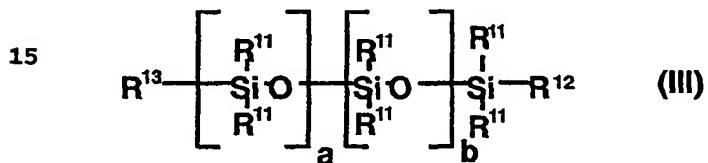
Als Polyether können jedoch auch Silikonderivate eingesetzt
40 werden. Geeignete Silikonderivate sind die unter dem INCI
Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Ver-
bindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der
Fa. T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone
Polyol Copolymer® (der Fa Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker),
45 Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning
(der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen

10

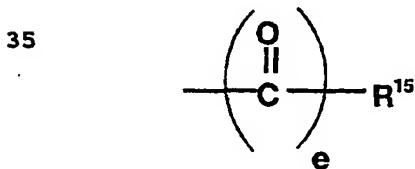
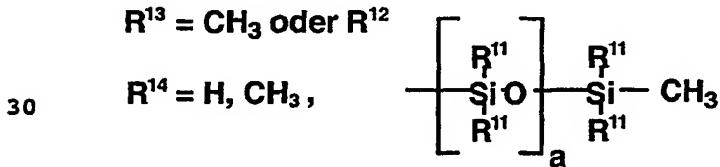
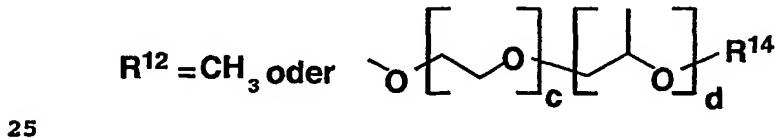
mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5;
68937-55-3.

Silikone werden in der Haarkosmetik im allgemeinen zur Verbesserung des Griffes eingesetzt. Die Verwendung von polyetherhaltigen Silikonderivaten als Polyether (b) in den erfindungsgemäßen Polymeren kann deshalb zusätzlich zu einer Verbesserung des Griffes der Haare führen.

10 Bevorzugte Vertreter solcher polyetherhaltigen Silikonderivaten sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:



20 wobei:



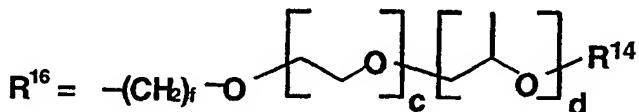
40

R^{15} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

45

11

und wobei die Reste R¹¹ identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, 5 aromatischer Natur oder gleich R¹² sind, wobei:



10

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R¹¹, R¹² oder R¹³ ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

15 a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist.

20

Bevorzugte Reste R¹² und R¹⁶ sind solche, bei denen die Summe aus c+d zwischen 5 und 30 beträgt.

Bevorzugt werden die Gruppen R¹¹ aus der folgenden Gruppe

25 ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cyclo-aliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Tolyll und Xylyl und R¹⁶.

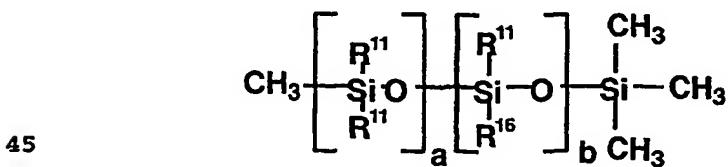
30

Besonders geeignete Reste R¹⁴ sind solche, bei denen im Falle von R¹⁴ = -(CO)_e-R¹⁵ R¹⁵ ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH₂, COOH, SO₃H tragen kann.

35

Bevorzugte anorganische Reste R¹⁵ sind, für den Fall e=0, Phosphat und Sulfat.

Besonders bevorzugte polyetherhaltige Silikonderivate sind solche 40 der allgemeinen Struktur:



12

Des weiteren können als Polyether (c1) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, 5 Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

10 Als polyetherhaltige Verbindungen c1) können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine 15 können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, 20 ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

Als Ppropfgrundlage können jedoch auch Polymerisate c2), die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidon-Einheiten enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten diese als Ppropfgrundlage 25 eingesetzten Polymerisate einen Vinylpyrrolidon-Anteil von mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von mindestens 30 Gew.-%.

Als Comonomere des Vinylpyrrolidons zur Synthese der Ppropfgrund- 30 lage (c2) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-imidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazolium-methylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylistyrole in Frage.

35 Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Ppropfgrundlage c3) sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c₃-C₆-Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Croton-säure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. 40 Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäure-methylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearyl-ester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutyl-acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäure- 45 monomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethyl-ester, Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexyl-methacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylen-

glykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate

5 und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.

- 10 Die Herstellung der Ppropfgrundlage erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von
- 15 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorssysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und
- 20 Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

Die Homo- und Copolymeren (Ppropfgrundlage C2) besitzen K-Werte von mindestens 7, vorzugsweise 10 bis 250. Die Polymeren können 25 jedoch K-Werte bis zu 300 haben. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 % liegen.

- 30 Als Propfgrundlage können jedoch auch Polymerivate c3), die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkoholeinheiten besitzen. Bevorzugt enthalten diese Polymerivate mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten. Solche Polymerivate werden üblicherweise durch Polymerisation eines
- 35 Vinylesters und anschließender zumindest teilweiser Alkoholyse, Aminolyse oder Hydrolyse hergestellt. Bevorzugt sind Vinylester linearer und verzweigter C₁-C₁₂-Carbonsäuren, ganz besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Die Vinylester können selbstverständlich auch im Gemisch eingesetzt werden.
- 40 Als Comonomere des Vinylesters zur Synthese der Ppropfgrundlage (c3) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Ppropfgrundlage c3) sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Croton-säure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B.

5 Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäure-methylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearyl-ester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutyl-acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäure-10 monomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethyl-ester, Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexyl-methacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylen-glykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacryl-amid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril,

15 Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinyl-ether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminoethyl-acrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren

20 oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.

Bevorzugt Propfgrundlagen c3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse hergestellt werden.

25 Die Herstellung der Ppropfgrundlage c3) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die

30 Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel

35 Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

Zur Herstellung der Ppropfgrundlage c3) werden die Estergruppen

40 der ursprünglichen Monomere und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse zumindest teilweise gespalten. Im nachfolgenden wird dieser Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer

45 Base oder Säure, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen

15

eingesetzt. Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base bzw. Säure, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit 5 und dem Wassergehalt der Lösung.

Besonders bevorzugte Propfgrundlagen c3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Verseifung hergestellt werden. Solche Poly-
10 vinylalkoholeinheiten enthaltenden Polymere sind unter dem Namen Mowiol® erhältlich. Als Pfropfgrundlage können aber auch natürliche Substanzen c4), die Saccharid-Strukturen enthalten, eingesetzt werden. Solche natürlichen Substanzen sind beispielsweise Saccharide pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder Produkte,
15 die durch Metabolisierung durch Mikroorganismen entstanden sind, sowie deren Abbauprodukte. Geeignete Pfropfgrundlagen c4) sind beispielsweise Oligosaccharide, Polysaccharide, oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaut Polysaccharide, oxidativ hydrolytisch abgebaut oder oxidativ enzymatisch abgebaut Poly-
20 saccharide, chemisch modifizierte Oligo- oder Polysaccharide und Mischungen davon.

Bevorzugte Produkte sind die in US 5,334,287 auf Spalte 4 Zeile. 20 bis Spalte 5 Zeile 45 genannten Verbindungen.
25

Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten ethylenisch ungesättigten Comonomere (b) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:

30 $X-C(O)CR^{20}=CHR^{19}$

wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR²¹, NH₂,
35 -NHR²¹, N(R²¹)₂;

M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkyl-
40 ammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste R²¹ können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder
45 Ethoxypropyl.

16

R^{20} und R^{19} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

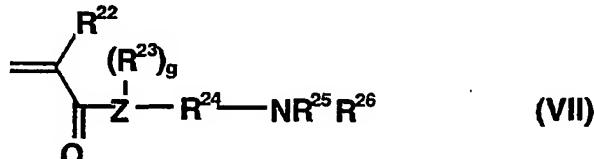
5

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (b) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten 10 Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie 15 Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylen-glykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VII)

25



30

mit

 $R^{22} =$

H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

 $R^{23} =$

H, Methyl,

 $R^{24} =$

Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,

35

 $R^{25}, R^{26} =$ C₁-C₄₀ Alkylrest, $Z =$

Stickstoff für g = 1 oder Sauerstoff für g = 0

0

40 Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino-disubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die 45 Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

17

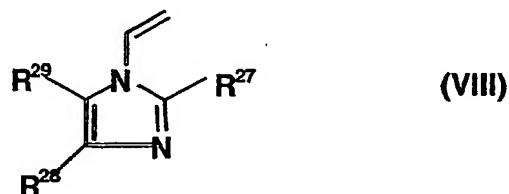
Bevorzugte Comonomere der Formel VII sind N,N-Dimethylamino-methyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl-(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und 5 N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid.

Ebenfalls verwendbare Comonomere (b) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei 10 Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄ Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyano-acrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der 15 Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Comonomere (b) sind Allylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid 20 und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether, Vinyllactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

25 Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel VIII geeignet, worin R²⁷ bis R²⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht:

30



35

Weitere geeignete Comonomere (b) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IX)

40



45 mit R³⁰ = C₁- bis C₂₄-Alkyl

- Weitere geeignete Comonomere (b) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen,
- 5 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.
- Besonders geeignete Comonomere (b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat,
- 10 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat,
- 15 Decylethacrylat, Stearyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethyl-ethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxy-
- 20 ethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;
- 25 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacryl-
- 30 amid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)-acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)-
- 35 acrylat, N,N-Dimethylaminoctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylamino-dodecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)-
- 40 propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;
- Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinyl-ether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinyl-ether), Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

19

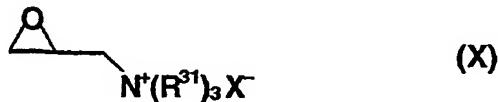
Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butyl-
 5 acrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmeth-
 acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat,
 N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat,
 Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropyl-
 methacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte
 10 Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinyl-
 pyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-,
 Butyl- oder Dodecylvinylether), 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-
 methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(di-
 methylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazolium-
 15 chlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethyl-
 aminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid
 quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf
 20 folgende Weise quaternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkyl-
 halogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B.
 Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethyl-
 25 bromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Lauryl-
 chlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und
 Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind
 Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.
 Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden
 30 wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durch-
 geführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methyl-
 chlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der
 35 Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren,
 wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten
 Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (X) eingesetzt werden
 40 ($R^{31} = C_1$ - bis C_{40} -Alkyl).



20

Beispiele hierfür sind zum Beispiel:
(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und
(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

5 Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert
10 werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (b) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren
15 Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende
20 oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercapto-
25 ethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

30 Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.
Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei
35 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether.

40 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol,
45 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexanediol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol,

- 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol,
- 5 Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pantan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder
- 10 Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pantantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose,
- 15 Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt
- 20 werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten

30 Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die

40 über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren, wie z.B., Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diamino-
5 propan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben
10 beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

15 Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder
20 N,N'-Divinylpropylenharnstoff eingesetzt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

25 Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder
30 mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Diethenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose,
35 Glucose, Mannose.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittriallylether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butanediol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

45 Der Anteil der vernetzend wirkenden Monomeren beträgt 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%.

Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™.

10

Die erfundungsgemäßen Comonomere (b) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkali-hydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxy-methyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

25

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a) und gegebenenfalls der Komponente B) in Gegenwart der Pfpfgrundlage c) sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumol-hydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amyl-peroxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/

24

Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

5

- Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung, gegebenenfalls in Gegenwart von UV-Initiatoren, durchgeführt werden. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Betracht kommenden Photoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verbindungen wie Benzoin und Benzoinether, α-Methylbenzoin oder α-Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplet-Sensibilisatoren, wie Benzyldiketale, können verwendet werden. Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen, wie Kohlenbogenlampen, Quecksilberdampflampen oder Xenonlampen auch UV-arme Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

- Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf eingesetztes Monomer liegen zwischen 0,01 und 20 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

- Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter verminderter oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen.

- 30 Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.

- Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, daß man die Pfpfgrundlage c) in mindestens einem Monomer der Gruppe a) und eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe b) löst und nach 40 Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus der Pfpfgrundlage c), mindestens einem Monomeren der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe b) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fort-

schrift der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die Pfpfgrundlag c) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe b) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

- Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Polymerisation auch
- 10 in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Polymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente a) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist.
- 15 Um wasserunlösliche Produkte, die während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Polymerisation in Wasser so verfahren, daß
- 20 25 man die wasserunlöslichen Polymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z.B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt.

Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nichtionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954), hingewiesen.

- 30 35 Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Polymerisate. Sofern man Lösungen des Polymerisates in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösemittel und
- 40 Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Polymerisates 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

26

Bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Ppropfcopolymerisation von

- 5** a) 10 - 90 Gew.-% mindestens einer offenkettigen N-Vinylamidverbindung der allgemeinen Formel I und eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren auf
- b) 0 - 60 Gew.-%
- c) 10 - 90 Gew.-% einer wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren polymeren Ppropfgrundlage

10

Bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Ppropfcopolymerisation von

- 15** a) 20 - 80 Gew.-% mindestens einer offenkettigen N-Vinylamidverbindung der allgemeinen Formel I und eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren auf
- b) 0 - 60 Gew.-%
- c) 20 - 80 Gew.-% einer oder mehrerer wasserlöslicher oder wasserdispersierbarer polymeren Ppropfgrundlage

20

Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Ppropfcopolymerisation von

- 25** a) 40 - 80 Gew.-% mindestens einer offenkettigen N-Vinylamidverbindung der allgemeinen Formel I und eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren auf
- b) 0 - 40 Gew.-%
- c) 20 - 80 Gew.-% einer oder mehrerer wasserlöslicher oder wasserdispersierbarer polymeren Ppropfgrundlage

30

Die erfindungsgemäßen Ppropfcopolymerivate können im Anschluss an die Polymerisation verseift werden. Durch die Verseifung wird eine kationische Gruppe im Polymer erzeugt. Dies kann zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit und verbesserten konditionierenden Eigenschaften in kosmetischen Anwendungen führen.

40**45**

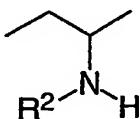
Aus den oben beschriebenen Ppropfcopolymerisaten erhält man durch teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen oder der C₁- bis C₆-Alkyl-C=O-Gruppen, aus denen in das Polymerisat eingebauten offenkettigen N-Vinylamiden (IV), unter Bildung von 5 Amin- bzw. Ammoniumgruppen Einheiten der Formel (V)

10



(IV)

und/oder



(V)

In den Formeln (IV) und (V) haben die Substituenten R¹ und R² je 15 weils die oben angegebene Bedeutung. In Abhängigkeit von den bei der Hydrolyse gewählten Reaktionsbedingungen enthält man entweder eine partielle oder vollständige Hydrolyse der Einheiten (IV).

Enthält die Ppropfgrundlage neben den hydrolyseunempfindlichen 20 Vinylpyrrolidoneinheiten außerdem Comonomere, die hydrolyseempfindlich sind, wie z.B. Vinylacetat oder Acrylamid, so findet auch in der Ppropfgrundlage eine Hydrolyse statt. So reagiert Vinylacetat zu Vinylalkoholgruppen und Acrylamid zu Acrylsäuregruppen.

25

Als Hydrolysemittel eignen sich Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder in wässriger Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C₁-30 bis C₅-Carbonsäuren und aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Pro Formylgruppenäquivalent, das aus den einpolymerisierten Einheiten (IV) abgespalten werden soll, benötigt man 0,05 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure.

Die Hydrolyse der einpolymerisierten Einheiten der Struktur (IV) 35 kann auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die Hydrolyse kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden.

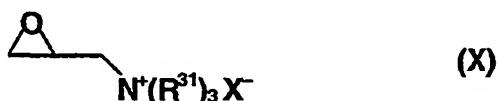
40 Die Hydrolyse im sauren oder im alkalischen pH-Bereich erfolgt z.B. bei Temperaturen von 30 bis 170, vorzugsweise 50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden beendet.

Nach diesen Reaktionszeiten erreicht man Hydrolysegrade der Einheiten der einpolymerisierten Monomeren der Formel (I) von 1 bis 45 100 %. Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der zur Hydrolyse die Basen oder Säuren in wässriger Lösung zugesetzt werden. Nach der Hydrolyse führt man im allgemeinen eine Neutra-

lisation durch, so dass der pH-Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7 beträgt. Die Neutralisation ist dann erforderlich, wenn ein Fortschreiten der Hydrolyse von teilweise hydrolysierten Polymerisaten vermieden oder verzögert 5 werden soll. Die Hydrolyse kann auch mit Hilfe von Enzymen vorgenommen werden.

Die so hergestellten Polymerisate können durch Umsetzung von im Polymer vorhandenen Hydroxyl- und/oder Aminofunktionen 10 mit Epoxiden der Formel X nachträglich kationisiert werden (R³¹ = C₁ bis C₄₀ Alkyl).

15



Dabei können bevorzugt die Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid, mit den Epoxiden umgesetzt werden.

20 Die Epoxide der Formel X können auch *in situ* durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden. Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt.

25 Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 25 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 und 150, liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die 30 K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

35 Zur Entfernung von Lösungsmitteln können die Polymerlösungen wasserdampfdestilliert werden. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Wahl der Komponenten a-c wässrige Lösungen oder Dispersionen.

40 Die erhaltenen Polymerisate können auch nachträglich vernetzt werden, indem man die Hydroxylgruppen bzw. Aminogruppen im Polymer mit mindestens bifunktionellen Reagentien umsetzt. Bei niedrigen Vernetzungsgraden erhält man wasserlösliche Produkte, bei hohen Vernetzungsgrade wasserquellbare bzw. unlösliche 45 Produkte.

- Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Polymerisate mit Dialdehyden und Diketonen, z.B. Glyoxal, Glutaraldehyd, Succindialdehyd oder Terephthalaldehyd, umgesetzt werden. Des Weiteren eignen sich aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, bei-
- 5 spielsweise Maleinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Succinsäure oder Citronensäure, bzw. Carbonsäurederivate wie Carbonsäureester, -anhydride oder -halogenide. Ferner sind mehrfunktionelle Epoxide geeignet, z.B. Epichlorhydrin, Glycidylmethacrylat, Ethylen-glykoldiglycidylether, 1,4-Butandioldiglycidylether oder
- 10 1,4-Bis(glycidyloxy)benzol. Ferner eignen sich Diisocyanate, beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylendiphenyldiisocyanat, Toluylendiisocyanat oder Divinyl-sulfon.
- 15 Weiterhin eignen sich anorganische Verbindungen wie Borsäure oder Borsäuresalze, beispielsweise Natriummetaborat, Borax (Dinatrium-tetraborat), sowie Salze mehrwertiger Kationen, z.B. Kupfer(II)-salze wie Kupfer(II)acetat oder Zink-, Aluminium-, Titansalze.
- 20 Borsäure bzw. Borsäuresalze wie Natriummetaborat oder Dinatrium-tetraborat eignen sich bevorzugt zur nachträglichen Vernetzung. Dabei können die Borsäure bzw. Borsäuresalze, bevorzugt als Salzlösungen, den Lösungen der erfindungsgemäßen Polymerisate zugegeben werden. Bevorzugt werden die Borsäure bzw. Borsäuresalze
- 25 den wässrigen Polymerisatlösungen hinzugefügt.
Die Borsäure bzw. Borsäuresalze können den Polymerlösungen direkt nach der Herstellung zugefügt werden. Es ist aber auch möglich, die Borsäure bzw. Borsäuresalze nachträglich den kosmetischen Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten zuzu-
- 30 setzen, bzw. während des Herstellungsprozesses der kosmetischen Formulierungen.
Der Anteil Borsäure bzw. Borsäuresalze bezogen auf die erfindungsgemäßen Polymere beträgt 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%.
- 35 Die Polymerisatlösungen und -dispersionen können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefrieretrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die
- 40 Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trocken-pulver lässt sich durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut eine wässrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere
- 45 Neigung für Keimbefall.

30

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Ppfpfcopolymerisate hervorragend zur Verwendung in kosmetischen Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen Polymere, eignen sich als Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenunder fluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsbegiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

- 15 a) 0,05 – 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren
- b) 20 – 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 – 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphotter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöl, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchtigkeitshaltmittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymeren von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymeren aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P),

Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymeren aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfall weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt,
 5 anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate
 10 mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymeren aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymeren sind kationische Polymeren mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymeren aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymeren aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Als weitere Haarkosmetik-Polymeren sind auch neutrale Polymeren geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymeren mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

30 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon 35 Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren
- 5 b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/
10 Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaar-
15 schäume enthält

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren
- b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittel
- 20 d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0 - 10 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren
25 können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Ceteth, z.B. Cetheth-1, Polyethylen-glycolcetyl-ether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfett-säureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fett-
30 säuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethysulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

35 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate,
40 Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis
45 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

33

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren
- 5 b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) 15 Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene 20 Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren
- 30 b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
- d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

35 In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, 40 Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, 45 sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate,

Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlauryl ethersulfat, Ammoniumlauryl ethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindo-decylbenzolsulfonat.

- 10 Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate. Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Lauryl-
- 15 betain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fett-säureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder

25 Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

- 30 In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymeren eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Poly-
- 35 quaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinyl-
- 40 pyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane,
- 45 Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole

(CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Synthesebeispiele

5

Wenn nicht anders angegeben wurden die K-Werte mit 1%igen wässrigen Lösungen bestimmt.

Beispiel 1:

10

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 72,8 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 (Pluriol E 4000, BASF Aktiengesellschaft), 180 g destilliertes Wasser, 2,8 g 75%ige

15 Phosphorsäure und 2,8 g 50%ige Natronlauge vorgelegt und unter Stickstoff bis zum Rückfluss erhitzt. Unter Rückfluss werden

297,1 g Vinylformamid in 1,5 Stunden und 10 g tert.-Butylperoctoat in 32 g Triethylenglycolmonomethylether in 2 Stunden zudosiert und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur weiter auspoly-

20 merisiert. Da das Reaktionsgemisch im Laufe der Reaktion hochviskos wird 45 Minuten nach Polymerisationsbeginn innerhalb von 1,5 Stunden 250 g destilliertes Wasser zudosiert. Nach Ende der

Reaktion wird mit 500 g destilliertem Wasser verdünnt. Die leicht gelbliche Polymerlösung weist einen Festgehalt von 36,3 % und

25 einen K-Wert von 47,4 auf.

Beispiel 2: Verseifung von Beispiel 1

500 g der in Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden mit 100 g

30 destilliertem Wasser und 1 g Natriumpyrosulfit auf 80°C erhitzt. Nach Zugabe von 33 g 25%ige Natronlauge wird 3 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen wird mit 15 g 38%iger Salzsäure auf pH 8 eingestellt. Die erhaltenen Lösung ist gelblich und leicht trüb.

35 Beispiel 3

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 163,8 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 9000 (Pluriol E 9000, BASF

40 Aktiengesellschaft) vorgelegt und unter Stickstoffbegasung aufgeschmolzen. Innerhalb von einer Stunde werden 18,5 g N-Vinyl-

formamid und 1,35 g tert.-Butylperoctoat in 16,1 g Triethylenglycolmonomethylether innerhalb von 1,5 Stunden bei 90°C zudosiert. wird eine Stunde nachpolymerisiert. Während der

45 Nachpolymerisation wird das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt. Das erhaltene Polymer weist einen K-Wert von 33,6 auf.

Beispiel 4

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosievorrichtung werden 127,4 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 9000 (Pluriol E 9000, BASF Aktiengesellschaft) aufgeschmolzen. 54,6 g N-Vinylformamid und 70 mg Butandioldivinylether werden innerhalb von einer Stunde und 1,88 g tert.-Butylperoatoat in 16,1 g Triethylenglycolmonomethylether innerhalb von 1,5 Stunden bei 90°C zudosiert und im Anschluss eine Stunde bei dieser Temperatur nachpolymerisiert. Während der Nachpolymerisation wird mit destilliertem Wasser verdünnt. Der K-Wert der leicht gelblichen, klaren Lösung beträgt 41,2.

15 Beispiel 5

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosievorrichtung werden 72 g PEG-PPG-Blockcopolymer mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 (Lutrol F 68, BASF Aktiengesellschaft), 180 g destilliertes Wasser, 2,8 g 75%ige Phosphorsäure und 2,8 g 50%ige Natronlauge vorgelegt und unter Stickstoff bis zum Rückfluss erhitzt. Unter Rückfluss werden 410 g Vinylformamid in 1,5 Stunden und 10 g tert.-Butylperoatoat in 32 g Triethylenglycolmonomethylether in 2 Stunden zudosiert und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur weiter auspolymerisiert. Da das Reaktionsgemisch im Laufe der Reaktion hochviskos wird 45 Minuten nach Polymerisationsbeginn innerhalb von 1,5 Stunden 250 g destilliertes Wasser zudosiert. Nach Ende der Reaktion wird mit 500 g destilliertem Wasser verdünnt. Die leicht gelbliche 30 Polymerlösung weist einen K-Wert von 45 auf.

Beispiel 6

Unter Verwendung von 72 g Alkylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 3500 (Pluriol A 2000, BASF Aktiengesellschaft) wird analog Beispiel 5 die Polymerisation durchgeführt. Die erhaltene Polymerlösung weist einen K-Wert von 48 auf.

40 Beispiel 7

Unter Verwendung von 103 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 20000 wird analog Beispiel 5 die Polymerisation durchgeführt. Die erhaltene Polymerlösung weist einen 45 K-Wert von 53 auf.

Beispiel 8

Unter Verwendung von 137 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 wird analog Beispiel 5 die Polymerisation durchgeführt. Die erhaltene Polymerlösung weist einen K-Wert von 57 auf.

Beispiel 9

10 Unter Verwendung von 103 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 20000 wird analog Beispiel 5 die Polymerisation durchgeführt. Die erhaltene Polymerlösung weist einen K-Wert von 55 auf.

15 Beispiel 10

Unter Verwendung von 202 g Dimethicone copolyol (Belsil DMC 6031TM, Fa. Wacker Chemie GmbH) wird analog Beispiel 5 die Polymerisation durchgeführt. Die erhaltene Polymerlösung weist einen K-Wert von 47 auf.

Beispiel 11

Unter Verwendung von 137 g ethoxiliertem Polyethylenimin (hergestellt aus 12,5 % Polyethylenimin mit einem mittleren Molekulargewicht von 1400 und 87,5 % Ethylenoxid) wird analog Beispiel 5 die Polymerisation durchgeführt. Die erhaltene Polymerlösung weist einen K-Wert von 49 auf.

30 Beispiel 12

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 1000 g einer 21,4%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 85,0 im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Innerhalb von zwei Stunden werden nun 91,7 g N-Vinylformamid und binnen 2,5 Stunden 1,83 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 98,2 g Wasser, gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Monomerzulaufes wird der Reaktionsansatz mit 239 g Wasser verdünnt. Anschließend wird für 30 Minuten nachpolymerisiert, die Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von 0,9 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 22,5 % und einen K-Wert von 85,1 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 13

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 1000 g einer 21,0%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, 339 g Wasser und 0,9 g Natriumdihydrogenphosphat im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Innerhalb von zwei Stunden werden nun 90 g N-Vinylformamid und binnen 2,5 Stunden 1,8 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 98,2 g Wasser, gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Monomerzulaufes wird der Reaktionsansatz mit 300 g Wasser verdünnt. Anschließend wird für 30 Minuten nachpolymerisiert, dann die Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von 0,5 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 16,1 % und einen K-Wert von 87,6 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 14

20 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 428,6 g einer 21,0%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, 690 g Wasser und 2,1 g Natriumdihydrogenphosphat im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Innerhalb von zwei Stunden werden nun 210 g N-Vinylformamid und binnen 2,5 Stunden 4,2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 97,8 g Wasser, gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Monomerzulaufes wird der Reaktionsansatz mit 200 g Wasser verdünnt. Anschließend wird für 30 Minuten nachpolymerisiert, dann die Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von 0,8 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 18,4 % und einen K-Wert von 71,7 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

35 Beispiel 15

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 214 g einer 21,0%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, 428 g Wasser und 19,3 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. 0,39 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert. Anschließend wird die Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von 0,18 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 9,7 % und einen K-Wert von 85 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 16

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 231 g einer 30,3%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30, 405 g Wasser, 0,7 g Natriumdihydrogenphosphat und 30 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. An die Reaktionsapparatur wird nun soviel Vakuum angelegt, dass bei der Reaktionstemperatur der Ansatz leicht unter Rückfluss siedet. 0,6 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert. Anschließend wird die Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von 0,3 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 15,3 % und einen K-Wert von 36,7 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 17

20 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 99 g einer 30,3%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30, 498 g Wasser, 0,7 g Natriumdihydrogenphosphat und 70 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 90°C erhitzt. 1,4 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert. Anschließend wird die Temperatur auf 95°C erhöht und unter Zugabe von 0,7 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung 30 besitzt einen Feststoffgehalt von 13,8 % und einen K-Wert von 59,5 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 18

35 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 115,8 g einer 21,6%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, 484 g Wasser, 0,3 g Natriumdihydrogenphosphat und 25 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 70°C erhitzt. An die Reaktionsapparatur wird nun soviel Vakuum angelegt, dass bei der Reaktionstemperatur der Ansatz leicht unter Rückfluss siedet. 0,5 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für drei Stunden polymerisiert. Anschließend wird das Vakuum aufgehoben, die 45 Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von weiteren 0,25 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Fest-

40

stoffgehalt von 7,6 % und einen K-Wert von 74,9 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 19

5

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 116,8 g einer 21,4%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 85, 483 g Wasser, 0,3 g Natriumdihydrogenphosphat und 25 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 70°C erhitzt. An die Reaktionsapparatur wird nun soviel Vakuum angelegt, dass bei der Reaktionstemperatur der Ansatz leicht unter Rückfluss siedet. 0,5 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für drei Stunden polymerisiert. Anschließend wird das Vakuum aufgehoben, die Temperatur auf 85°C erhöht und unter Zugabe von weiteren 0,25 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 7,8 % und einen K-Wert von 78 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 20

Analog zu Beispiel 17 wird die Polymerisation unter Verwendung eines Copolymerisats aus 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 30 Gew.-% Vinylacetat mit einem K-Wert von 30 (Luviskol VA 73, BASF Aktiengesellschaft) als Ppropfgrundlage verwendet. Das erhaltene Polymer weist ein K-Wert von 55 auf.

30 Beispiel 21

Analog zu Beispiel 17 wird die Polymerisation unter Verwendung eines Copolymerisats aus 60 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 40 Gew.-% Vinylacetat mit einem K-Wert von 30 (Luviskol VA 64, BASF Aktiengesellschaft) als Ppropfgrundlage verwendet. Das erhaltene Polymer weist ein K-Wert von 53 auf.

Beispiel 22

40 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 165 g einer 30,3%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30, 451,5 g Wasser, 0,5 g Natriumdihydrogenphosphat und 50 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 90°C erhitzt. 1,0 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert. Anschließend wird die Temperatur auf 95°C erhöht und unter Zugabe

41

von 0,5 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 14,4 % und einen K-Wert von 38,6 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

5

Beispiel 23: Verseifung von Beispiel 22

450 g des Polymeren aus Beispiel 22 werden auf 80°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden 52 g 50%ige Natronlauge gleichmäßig 10 zugetropft. Anschließend wird zwei Stunden nachgerührt, abgekühlt und mit 62 g konzentrierter Salzsäure auf pH 7 gestellt. Der Hydrolysegrad beträgt 100 %.

Beispiel 24: Verseifung von Beispiel 22

15

450 g des Polymeren aus Beispiel 22 werden auf 80°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden 26 g 50%ige Natronlauge gleichmäßig zugetropft. Anschließend wird zwei Stunden nachgerührt, abgekühlt und mit 31 g konzentrierter Salzsäure auf pH 7 gestellt. Der 20 Hydrolysegrad beträgt 50 %.

Beispiel 25

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückfluss-25 kühler und Dosiervorrichtung werden 150 g einer 20%igen Lösung teilverseiftem Polyvinylalkohol mit einem mittlerem Molekulargewicht von 31000 (Mowiol 4-88, Fa. Clariant), 498 g Wasser, 0,7 g Natriumdihydrogenphosphat und 70 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 90°C erhitzt. 1,4 g 2,2'-Azobis-30 (2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert. Anschließend wird die Temperatur auf 95°C erhöht und unter Zugabe von 0,7 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Das erhaltene Polymer wies einen 35 K-Wert von 45,3 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

Beispiel 26

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückfluss-40 kühler und Dosiervorrichtung werden 150 g einer 20%igen Lösung teilverseiftem Polyvinylalkohol mit einem mittlerem Molekulargewicht von 67000 (Mowiol 8-88, Fa. Clariant), 498 g Wasser, 0,7 g Natriumdihydrogenphosphat und 70 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 90°C erhitzt. 1,4 g 2,2'-Azobis-45 (2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert. Anschließend wird die Temperatur auf 95°C erhöht und unter Zugabe

42

von 0,7 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Das erhaltene Polymer wies einen K-Wert von 65,3 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

5 Beispiel 27

- In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 200 g einer 15%igen Lösung vollverseiftem Polyvinylalkohol mit einem mittlerem Molekulargewicht von 61000 (Mowiol 10-98, Fa. Clariant), 498 g Wasser, 0,7 g Natriumdihydrogenphosphat und 70 g N-Vinylformamid im schwachen Stickstoffstrom auf 90°C erhitzt. 1,4 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid werden nun auf einmal zugegeben und bei der Reaktionstemperatur für zwei Stunden polymerisiert.
- 15 Anschließend wird die Temperatur auf 95°C erhöht und unter Zugabe von 0,7 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Das erhaltene Polymer wies einen K-Wert von 68,4 (gemessen in 1%iger wässriger Lösung).

20 Beispiel 28: Verseifung von Beispiel 27

- 450 g des Polymeren aus Beispiel 22 werden auf 80°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden 52 g 50%ige Natronlauge gleichmäßig zugetropft. Anschließend wird zwei Stunden nachgerührt, abgekühlt 25 und mit 62 g konzentrierter Salzsäure auf pH 7 gestellt. Der Hydrolysegrad beträgt 100 %.

Beispiel 29

- 30 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 1010 g destilliertes Wasser, 2,4 g primäres Natriumphosphat und 97,1 g Kartoffelstärke (82,4%ig) unter einem leichten Stickstoffstrom auf 70°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 120 g N-Vinylformamid über 35 2 Stunden und 0,98 g 2,2'-Azobies-(2-methylproionamidin)dihydrochlorid in 97,6 g destilliertem Wasser in 3 Stunden zugegeben. Die Reaktionslösung wird für weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt. Die entstehende weiße Dispersion hat einen Festgehalt von 15,0 %.

40 Beispiel 30

- 400 g der Dispersion aus Beispiel 24 (Gewichtsverhältnis N-Vinylformamid zu Kartoffelstärke = 60:40) werden in oben beschriebenen Reaktor mit 53,0 g 38%iger Salzsäure tropfenweise innerhalb von 45 5 Minuten zugegeben. Im Anschluss wird auf 70°C erhitzt für 8 Stunden. Eine 90%ige Hydrolyse des Polymers wird erreicht.

Beispiel 31

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 1993 g destilliertes Wasser, 5 3,6 g primäres Natriumphosphat und 40 g Maltodextrin unter einem leichten Stickstoffstrom auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 160 g N-Vinylformamid über 3 Stunden und 0,98 g 2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 95 g destilliertem Wasser in 4 Stunden zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 10 weitere 2 Stunden bei 70°C gerührt. Die leicht trübe Lösung hat einen Festgehalt von 14,6 % und einen K-Wert von 60.

Beispiel 32

15 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung werden 1996 g destilliertes Wasser, 1,4 g primäres Natriumphosphat und 78,1 g Glycosesirup (76,8%ig) unter einem leichten Stickstoffstrom auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 142 g N-Vinylformamid über 2 Stunden und 20 0,7 g 2,2'-Azobies-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 95 g destilliertem Wasser in 3 Stunden zugegeben. Die Reaktionslösung wird für weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt. Die klare, farblose, viskose Lösung hat einen Festgehalt von 15,7 % und einen K-Wert von 71,1.

25

Beispiel 33

Zulauf 1 :	Vinylpyrrolidon	140 g
	Vinylformamid	40 g
30 Zulauf 2 :	Ethanol	60 g
	Wako V 59	0.5 g
		2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)
Zulauf 3 :	Ethanol	12 g
	Wako V 59	1.5 g
35 -----		
Vorlage :	Ethanol	30 g
	Wasser dest.	120 g
	Mowiol 4/88 (20%ig)	100 g
Zulauf 1		18 g
40 Zulauf 2		6 g

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosierungsvorrichtung werden 100 g 20%igen 45 Lösung eines teilverseiften Polyvinylalkohol Mowiol 4 bis 88 (Fa. Clariant),

44

18 g von Zulauf 1, 6 g von Zulauf 2 in 30 g Ethanol und 120 g Wasser vorgelegt im schwachen N₂-Strom auf ca. 80°C erhitzt. Der restliche Zulauf 1 in 3 h und Zulauf 2 in 4 h zudosiert und polymerisiert.

5 Die Polymerlösung wird noch 1 h bei 80°C unter Rühren gehalten. Der Zulauf 3 wird in ca. 30 min. bei einer Temperatur von ca. 80°C zugegeben und das Produkt wird weiter noch 3 h nachpolymerisiert. Das erhaltene Polymer (im folgenden als 33d bezeichnet) wies einen K-Wert von 51.4 (gemessen in 1%iger N-Methylpyrrolidon).

10

Nach dieser allg. Vorschrift wurden folgende Ppropfcopolymer hergestellt:

	Beispiel Nr.	Vinyl-pyrrolidon (in Gew.-%)	Vinyl-formamid (in Gew.-%)	Polyvinyl-alkohol (in Gew.-%)	K-Wert (1 % in NMP)
15	33 a	--	80	20	ungelöst nicht bestimmbar
	33 b	50	30	20	58.9
	33 c	60	20	20	57.2
20	33 d	70	20	10	51.4
	33 e	50	20	30	49.8

Alle Produkte werden bevorzugt als Haarfestigerpolymere verwendet. Sie sind mit Verdicker auf Basis von Polyacrylsäure, z.B. Carbopol 940 (Fa. Goodrich) sehr gut verträglich und lassen sich mit etwa 0.25 bis 2 Gew.-% Carbopol 940 in Wasser gute Gele formulieren.

25 Anwendungsbeispiele

30 Beispiel 1: Formulierung Aerosolhaarschaum:

2,00 % Copolymer aus Beispiel 1
 2,00 % Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)
 67,7 % Wasser
 35 10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
 q.s. Parfümöl

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

40 2,00 % Polymergehalt Luviquat Hold (Polquaternium-46)
 2,00 % Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)
 67,7 % Wasser
 10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
 q.s. Parfümöl

45

45

Beispiel 3: Aerosolhaarschaum:

4,00 % Copolymer aus Beispiel 17 0,20 % Cremophor A 25 5 1,00 % Luviquat Mono CP 5,00 % Ethanol 1,00 % Panthenol 10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C) 10 q.s. Parfümöl ad 100 % Wasser	INCI Ceteareth-25 Hydroxyethyl cetyltrimonium phosphate
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------

Beispiel 4: Pumpschaum:

15 2,00 % Copolymer aus Beispiel 26 2,00 % Luviflex Soft (Polymergehalt) 1,20 % 2-Amino-2-methyl-1-propanol 0,20 % Cremophor A 25 0,10 % Uvinul P 25	INCI PEG-25 PABA
20 q.s. Konservierungsmittel q.s. Parfümöl ad 100 % Wasser	

Beispiel 5: Pumpspray

25 4,00 % Copolymer aus Beispiel 32 1,00 % Panthenol 0,10 % Uvinul MS 40 q.s. Konservierungsmittel	INCI Benzophenone-4
30 q.s. Parfümöl ad 100 % Wasser	

Beispiel 6: Pumpspray:

35 4,00 % Copolymer aus Beispiel 22 1,00 % Panthenol 0,10 % Uvinul M 40 q.s. Konservierungsmittel q.s. Parfümöl	INCI Benzophenone-3
40 ad 100 % Ethanol	

46

Beispiel 7: Haarspray:

INCI

5,00 % Copolymer aus Beispiel 10
 0,10 % Siliconöl Dow Corning DC 190 Dimethicone Copolyol
5 35,00 % Dimethylether
 5,00 % n-Pentan
 ad 100 % Ethanol
 q.s. Parfümöl

10 Beispiel 8: Haarspray VOC 55 %:

INCI

3,00 % Copolymer aus Beispiel 4
 7,00 % Luviset P.U.R. Polyurethane-1
 40,00 % Dimethylether
15 15,00 % Ethanol
 q.s. Parfümöl
 ad 100 % Wasser

Beispiel 9: Haargel:

20
 0,50 % Carbopol 980 Cabomer
 3,00 % Copolymer aus Beispiel 33b
 0,10 % Phyantriol
 0,50 % Panthenol
25 q.s. Parfümöl
 q.s Konservierungsmittel
 ad 100 % Wasser

Beispiel 10: Haarshampoo bzw. Duschgel

30
 0,50 % Copolymer aus Beispiel 27
 40,00 % Texapon NSO Sodium Laureth Sulfate
 5,00 % Tego Betain L 7 Cocamidopropyl Betaine
 5,00 % Plantacare 2000 Decyl Glucoside
35 1,00 % Propylenglycol
 q.s. Citronensäure
 q.s. Konservierungsmittel
 1,00 % Natriumchlorid
 ad 100 % Wasser

40**45**

Anwendungsbeispiel 11: Hautcreme

Gemäß folgender Rezeptur wurde zunächst eine erfindungsgemäße Wasser/Öl-Cremeemulsion (Hautcreme A) hergestellt:

5

	Zusatz	Gew.-%	
	Cremophor A 6	Ceteareth-6 und Stearylalkohol	2,0
	Chremophor A 25	Ceteareth-25	2,0
	Lanette 0	Cetearylalkohol	2,0
10	Imwitor 960 K	Glycerylstearat SE	3,0
	Paraffinöl		5,0
	Jojobaöl		4,0
	Luvitol EHO	Cetearyloctanoat	3,0
	ABIL 350	Dimethicone	1,0
	Amerchol L 101	Mineralöl und Lanolinalkohol	3,0
15	Veegum Ultra	Magnesiumaluminumsilikat	0,5
	1,2-Propylenglykol	Propylenglykol	5,0
	Abiol	Imidazolidinyl-Harnstoff	0,3
	Phenoxyethanol		0,5
	D-Panthenol USP		1,0
	Polymer (Herstellungsbeispiel 28)		0,5
20	Wasser	ad 100	

In gleicher Weise wurden zwei Vergleichscremes hergestellt, und zwar:

25 Hautcreme B (ohne Polymerzusatz)

Mit diesen Hautcremes A und B wurden die folgenden Vergleichstests 1 und 2 zur Beurteilung des Hautgefühls durchgeführt.

30 100 ml der Emulsion wurden gleichmäßig auf dem Handrücken verteilt und das Hautgefühl subjektiv nach 30 Minuten Einwirkzeit getestet. Es wurden jeweils zwei Emulsionen (rechte-linke Hand) miteinander verglichen. Der Test wurde von je 10 Probanden durchgeführt.

35

Notenskala:

2 (deutlich zarter als Vergleichscreme)

1 (etwas zarter als Vergleichscreme)

40 0 (gleich)

-1 (etwas rauher als Vergleichscreme)

-2 (deutlich rauher als Vergleichscreme)

45

48

Ergebnis von Vergleichstest 1 (Vergleich der Hautcremes A und Vergleichscreme B):

	Note	Anzahl der Probanden
5	2	5
	1	4
	0	1
	-1	-
	-2	-

10

Anwendungsbeispiel 12: Duschgel

Gemäß folgender Rezeptur wurde zunächst eine erfindungsgemäße Duschgel-Formulierung (Duschgel A) hergestellt:

	Zusatz	Gew.-%
15	Texapon NSO Natriumlaurethsulfat	40,0
	Tego Betain L7 Cocamidopropylbetalain	5,0
	Plantacare 2000 Decylglucosid	5,0
	Parfüm	0,2
20	Polymer gemäß Herstellungsbeispiel 30	0,2
	Euxyl K 100 Benzylalkohol, Methylchlor-isothiazolinon, Methylisothiazolinon	0,1
	D-Panthenol USP	0,5
25	Citronensäure (pH 6-7)	q.s.
	NaCl	2,0
	Wasser	ad 100

In gleicher Weise wurden drei Vergleichs-Duschgele hergestellt und zwar:

30

Duschgel B: (erfindungsgemäßes Copolymer ersetzt durch gleiche Menge kationisch modifizierter Hydroxyethylcellulose)

35 Duschgel C: (ohne Polymerzusatz)

Mit den Duschgelen A, B, und C wurde der folgende Vergleichs-test 3 zur Bestimmung der Schaumcremigkeit durchgeführt:

40 Je 2,0 g der oben genannten Formulierung wurde auf die linke Handinnenfläche gegeben, mit Leitungswasser angeschäumt und nach 1 Minute Reiben zwischen beiden Händen das Schaumgefühl in den Handinnenflächen beurteilt:

- 45 Note 1: sehr cremig/sahnig
 Note 2: cremig/sahnig
 Note 3: stumpf/gehältlos

49

Ergebnis von Vergleichstest 3 (Mittelwert der Benotung durch 10 Probanden):

	Duschgel	Mittelwert von 10 Probanden
5	A	1,3
	B	2,1
	C	2,8

Anwendungsbeispiel 13: Feuchthalteformulierung
10

Formulierung A

	Zusatz	Gew.-%
15	a) Cremophor A6 Ceteareth-6 und Stearylalkohol	2,0
	Cremophor A25 Ceteareth-25	2,0
	Paraffinöl (dickflüssig)	10
	Lannette O Cetearylalkohol	2,0
	Stearinsäure	3,0
20	Nip-Nip Methylparaben/Propylparaben 70:30	0,5
	Abiol Imidazoldinyl-Harnstoff	0,5
	b) Polymer (Herstellungsbeispiel 3)	3,0
	Wasser	ad 100,0

Beide Phasen wurden auf 80°C erhitzt, Phase a) wurde in b) eingeführt, homogenisiert und kaltgerührt und anschließend mit 25 10%iger wässriger NaOH-Lösung auf pH 6 eingestellt.

In gleicher Weise wurde eine Vergleichscreme (Formulierung B) ohne Polymerzusatz hergestellt.

30 Mit den Formulierungen A und B wurde ein Probandentest an 8 Probanden durchgeführt. Dazu wurden die Formulierungen jeweils auf den Unterarm der Probanden in einer Menge von 2 mg/cm² aufgetragen. Nach 30 min wurde der Feuchtigkeitsgehalt der Haut mit 35 einem Corneometer CM 825 (Fa. Khazaka & Courage) bestimmt. Nach Applikation von Formulierung A wurde ein durchschnittlicher Wert von 45 Corneometereinheiten gemessen, mit Formulierung B ein durchschnittlicher Wert von 35.

40

45

Anwendungsbeispiel 14: O/W Creme zur Hautfeuchthaltung

	Zusatz	Gew.-%
5	Glycerinmonostearat	2,0
	Cetylalkohol	3,0
	Paraffinöl, subliquidum	15,0
	Vaseline	3,0
	Caprylcaprinsäuretriglycerid	4,0
	Octyldodecanol	2,0
10	Hydriertes Kokosfett	2,0
	Cetylphosphat	0,4
	Polymer. (Herstellungsbeispiel 33)	3,0
	Glycerin	3,0
	Natriumhydroxid	q.s.
	Parfümöl	q.s.
15	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser	ad 100

Anwendungsbeispiel 15: O/W-Lotion

	Zusatz	Gew.-%
20	Stearinsäure	1,5
	Sorbitanmonostearat	1,0
	Sorbitanmonooleat	1,0
	Paraffinöl, subliquidum	7,0
	Cetylalkohol	1,0
	Polydimethylsiloxan	1,5
25	Glycerin	3,0
	Polymer (Herstellungsbeispiel 30)	0,5
	Parfümöl	q.s.
	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser	ad 100

Anwendungsbeispiel 16: W/O-Creme

	Zusatz	Gew.-%
35	PEG-7-hydriertes Ricinusöl	4,0
	Wollwachsalkohol	1,5
	Bienenwachs	3,0
	Triglycerid, flüssig	5,0
	Vaseline	9,0
	Ozokerite	4,0
40	Paraffinöl, subliquidum	4,0
	Glycerin	2,0
	Polymer (Herstellungsbeispiel 29)	2,0
	Magnesiumsulfat*7H ₂ O	0,7
	Parfümöl	q.s.
	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser	ad 100

51

Anwendungsbeispiel 17: Hydrogel zur Hautpflege

	Zusatz	Gew.-%
5	Polymer (Herstellungsbeispiel 10)	3,0
	Sorbit	2,0
	Glycerin	3,0
	Polyethylenglycol 400	5,0
	Ethanol	1,0
	Parfümöl	q.s.
10	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser	ad 100

Anwendungsbeispiel 18: Hydrodispersionsgel

	Zusatz	Gew.-%
15	Polymer (Herstellungsbeispiel 26)	3,0
	Sorbit	2,0
	Glycerin	3,0
	Polyethylenglycol 400	5,0
	Triglycerid, flüssig	2,0
	Ethanol	1,0
20	Parfümöl	q.s.
	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser	ad 100

25 Anwendungsbeispiel 19: Flüssige Seife

	Zusatz	Gew.-%
30	Kokosfettsäure, Kaliumsalz	15
	Kaliumoleat	3
	Glycerin	5
	Polymer (Herstellungsbeispiel 28)	2
	Glycerinstearat	1
	Ethylenglycoldistearat	2
35	Spezifische Zusätze, Komplexierungsmittel, Duftstoffe	q.s.
	Wasser	ad 100

40

45

Anwendungsbeispiel 20: Body Care Cream

	Zusatz	Gew.-%
5	Cremophor A6 Ceteareth-6 und Stearylalkohol	2,0%
	Cremophor A 25 Ceteareth-25	2,0%
	Grape (Vitis Vinifera) Seed oil	6,0%
	Glycerylstearat SE	3,0%
	Cetearylalkohol	2,0%
10	Dimethicon	0,5%
	Luvitol EHO Cetearyloctanoat	8,0%
	Oxynex 2004 Propylenglycol, BHT, Ascorbyl-palmitat, Glycerylstearat, Citronensäure	0,1%
	Konservierungsmittel	q.s.
	1,2-Propylenglykol USP	3,0%
15	Glycerin	2,0%
	EDTA BD	0,1%
	D-Panthenol USP	1,0%
	Wasser	ad 100
	Polymer (Herstellungsbeispiel 7)	1,5%
20	Tocopherylacetat	0,5%

Die Formulierung wies einen pH-Wert von 6,8 auf. Die Viskosität (Brookfield

25 In den folgenden Anwendungsbeispielen sind alle Mengenangaben in Gew.-%.

Anwendungsbeispiel 21: Flüssiges Makeup

A

30 1,70 Glyceryl Stearate
 1,70 Cetyl Alcohol
 1,70 Ceteareth-6
 1,70 Ceteareth-25
 5,20 Caprylic/Capric Triglyceride
 35 5,20 Mineral Oil

B

q.s. Konservierungsmittel
 4,30 Propylene Glycol
 2,50 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 11

40 59,50 dest. Wasser

C

q.s. Parfumöl

D

2,00 Iron Oxides

45 12,00 Titanium Dioxide

Herstellung:

Phase A und Phase B getrennt voneinander auf 80°C erwärmen. Dann Phase B in Phase A mit einem Rührer mischen. Alles auf 40°C abkühlen lassen und Phase C und Phase D zugeben. Wiederholt 5 homogenisieren.

Anwendungsbeispiel 22: Ölfreies Makeup

A

0,35 Veegum
10 5,00 Butylene Glykol
 0,15 Xanthan Gum

B

53,0 dest. Wasser
 q.s. Konservierungsmittel
15 0,2 Polysorbate-20
 1,6 Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine

C

1,0 Silica
 2,0 Nylone-12
20 4,15 Mica
 6,0 Titanium Dioxide
 1,85 Iron Oxides

D

4,0 Stearic Acid
25 1,5 Glyceryl Stearate
 7,0 Benzyl Laurate
 5,0 Isoeicosane
 q.s. Konservierungsmittel
 E

30 1,0 dest. Wasser
 0,5 Panthenol
 0,1 Imidazolidinyl Urea
 5,0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 6

35 Herstellung:

Phase A mit Butylene Glykol benetzen, in Phase B hineingeben und gut mischen. Phase AB auf 75°C erwärmen. Phase C Einsatzstoffe pulverisieren, in Phase AB hineingeben und gut homogenisieren. Einsatzstoffe von Phase D mischen, auf 80°C erwärmen und zu Phase **40** ABC geben. Einige Zeit mischen, bis alles homogen ist. Alles in ein Gefäß mit Propellermischer übertragen. Einsatzstoffe von Phase E mischen, in Phase ABCD hineingeben und gut vermischen.

Anwendungsbeispiel 23 Eyeliner

A

40,6 dest. Wasser
 0,2 Disodium EDTA
5 q.s. Konservierungsmittel

B

0,6 Xanthan Gum
 0,4 Veegum
 3,0 Butylene Glycol
10 0,2 Polysorbate-20

C

15,0 Iron oxide / Al Powder / Silica (z.B. Sicopearl Fantastico Gold™ von BASF)

D

15 10,0 Dest. Wasser
 30,0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 9

Herstellung:

Phase B vormischen. Mit einem Propellermischer Phase B in Phase A hineinmischen, wobei man den Verdicker quellen lässt. Phase C mit Phase D benetzen, alles in Phasen AB zugeben und gut mischen.

Anwendungsbeispiel 24 Schimmerndes Gel

A

25 32,6 Dest. Wasser
 0,1 Disodium EDTA
 25,0 Carbomer (2%ige wässrige Lösung)
 0,3 Konservierungsmittel

B

30 0,5 Dest. Wasser
 0,5 Triethanolamine
 C
 10,0 Dest. Wasser
 9,0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 31

35 1,0 Polyquaternium-46

5,0 Iron Oxide

D

15,0 Dest. Wasser
 1,0 D-Panthenol 50 P (Panthenol und Propylene Glycol)

40

Herstellung:

Mit einem Propellermischer die Einsatzstoffe von Phase A in der angegebenen Reihenfolge gut mischen. Dann Phase B in Phase A hineingeben. Langsam rühren bis alles homogen ist. Phase C gut homogenisieren, bis die Pigmente gut verteilt sind. Phase C und Phase D zu Phase AB geben und gut mischen.

55

Anwendungsbeispiel 25: Wasserfester Mascara

A

46,7 Dest. Wasser
 3,0 Lutrol E 400 (PEG-8)
 5 0,5 Xanthan Gum
 q.s. Konservierungsmittel
 0,1 Imidazolidinyl Urea
 1,3 Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine

B

10 8,0 Carnauba Wax
 4,0 Beeswax
 4,0 Isoeicosane
 4,0 Polyisobutene
 5,0 Stearic Acid
 15 1,0 Glyceryl Stearate
 q.s. Konservierungsmittel
 2,0 Benzyl Laurate
 C
 10,0 Iron oxide / Al Powder / Silica (z.B. Sicopearl Fantastico
 20 Gold™ von BASF)

E

8,0 Polyurethane-1
 2,0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 38

25 Herstellung:

Phase A und Phase B getrennt voneinander auf 85°C erwärmen.
 Temperatur halten und Phase C zu Phase A geben und homogenisieren, bis die Pigmente gleichmäßig verteilt sind. Phase B zu Phasen AC geben und für 2-3 Minuten homogenisieren. Dann Phase E zugeben und langsam rühren. Alles auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Anwendungsbeispiel 26 Sonnenschutz-Gel

Phase A

35 1,00 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
 8,00 Octyl Methoxycinnamate (Uvinul MC 80™ von BASF)
 5,00 Octocrylene (Uvinul N 539™ von BASF)
 0,80 Octyl Triazone (Uvinul T 150™ von BASF)
 2,00 Butyl Methoxydibenzoylmethane (Uvinul BMBM™ von BASF)

40 2,00 Tocopheryl Acetate

q.s. Parfümöl

Phase B

2,50 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 26
 0,30 Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer
 45 0,20 Carbomer
 5,00 Glycerin
 0,20 Disodium EDTA

56

q.s. Konservierungsmittel

72,80 dest. Wasser

Phase C

0,20 Sodium Hydroxide

5

Herstellung:

Die Komponenten der Phase A mischen. Phase B quellen lassen und unter Homogenisieren in Phase A einröhren. Mit Phase C neutralisieren und erneut homogenisieren.

10

Anwendungsbeispie 27 Sonnenschutzemulsion mit TiO₂ und ZnO₂

Phase A

6,00 PEG-7 Hydrogenated Castor Oil

2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

15 3,00 Isopropyl Myristate

8,00 Jojoba (Buxus Chinensis) Oil

4,00 Octyl Methoxycinnamate (Uvinul MC 80)

2,00 4-Methylbenzylidene Camphor (Uvinul MBC 95)

3,00 Titanium Dioxide, Dimethicone

20 1,00 Dimethicone

5,00 Zinc Oxide, Dimethicone

Phase B

2,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 24

0,20 Disodium EDTA

25 5,00 Glycerin

q.s. Konservierungsmittel

58,80 dest. Wasser

Phase C

q.s. Parfümöl

30

Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 85°C erwärmen. Phase B in Phase A einröhren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

35

Anwendungsbeispiel 28 Sun Protection Lotion

Phase A

6,00 Octyl Methoxycinnamate (Uvinul MC 80™ von BASF)

2,50 4-Methylbenzylidene Camphor (Uvinul MBC 95™ von BASF)

40 1,00 Octyl Triazole (Uvinul T 150™ von BASF)

2,00 Butyl Methoxydibenzoylmethane (Uvinul BMBM™ von BASF)

2,00 PVP/Hexadecene Copolymer

5,00 PPG-3 Myristyl Ether

0,50 Dimethicone

45 0,10 BHT, Ascorbyl Palmitate, Citric Acid, Glyceryl Stearate, Propylene Glycol

2,00 Cetyl Alcohol

57

2,00 Potassium Cetyl Phosphate
 Phase B
 2,50 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 25
 5,00 Propylene Glycol
5 0,20 Disodium EDTA
 q.s. Konservierungsmittel
 63,92 dest. Wasser
 Phase C
 5,00 Mineral Oil
10 0,20 Carbomer
 Phase D
 0,08 Sodium Hydroxide
 Phase E
 q.s. Parfümöl
15
 Herstellung:
 Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einröhren, kurz nachhomogenisieren.
 Phase C anschlämmen, in Phase AB einröhren, mit Phase D neutrali-
20 sieren und nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase E zu-
 geben, nochmals homogenisieren.

Abwendungsbeispiel 29: Abziehbare Gesichtsmaske
 Phase A
25 57,10 dest. Wasser
 6,00 Polyvinyl Alcohol
 5,00 Propylene Glycol
 Phase B
 20,00 Alcohol
30 4,00 PEG-32
 q.s. Parfümöl
 Phase C
 5,00 Polyquaternium-44
 2,70 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 8
35 0,20 Allantoin

Herstellung:
 Phase A auf mind. 90°C erwärmen und röhren bis gelöst. Phase B bei 50°C lösen und in Phase A einröhren. Bei ca. 35°C den Ethanol-
40 verlust ausgleichen. Phase C zugeben und unterröhren.

58

Anwendungsbeispiel 30: Gesichtsmaske

Phase A

3,00 Ceteareth-6
1,50 Ceteareth-25
5 5,00 Cetearyl Alcohol
6,00 Cetearyl Octanoate
6,00 Mineral Oil
0,20 Bisabolol
3,00 Glyceryl Stearate

10 Phase B

2,00 Propylene Glycol
5,00 Panthenol
2,80 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 7
q.s. Konservierungsmittel

15 65,00 dest. Wasser

Phase C

q.s. Parfümöl
0,50 Tocopheryl Acetate

20 Herstellung:

Phase A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A unter Homogenisieren einröhren, kurz nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben, nochmals homogenisieren.

25 Anwendungsbeispiel 31: Körperlotion-Schaum

Phase A

1,50 Ceteareth-25
1,50 Ceteareth-6
4,00 Cetearyl Alcohol

30 10,00 Cetearyl Octanoate

1,00 Dimethicone

Phase B

3,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 2
2,00 Panthenol

35 2,50 Propylene Glycol

q.s. Konservierungsmittel

74,50 dest. Wasser

Phase C

q.s. Parfümöl

40

Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einröhren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren. Abfüllung: 90 %

45 Wirkstoff und 10 % Propan/Butan bei 3,5 bar (20°C).

59

Anwendungsbeispiel 32: Gesichtswasser für trockene und empfindliche Haut

Phase A

2,50 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil

5 q.s. Parfümöl

0,40 Bisabolol

Phase B

3,00 Glycerin

1,00 Hydroxyethyl Cetyltrimonium Phosphate

10 5,00 Witch Hazel (*Hamamelis Virginiana*) Distillate

0,50 Panthenol

0,50 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 25

q.s. Konservierungsmittel

87,60 dest. Wasser

15

Herstellung:

Phase A klar lösen. Phase B in Phase A einröhren.

Anwendungsbeispiel 33: Gesichtswaschpaste mit Peelingeffekt

20 Phase A

70,00 dest. Wasser

3,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 15

1,50 Carbomer

q.s. Konservierungsmittel

25 Phase B

q.s. Parfümöl

7,00 Potassium Cocoyl Hydrolyzed Protein

4,00 Cocamidopropyl Betaine

Phase C

30 1,50 Triethanolamine

Phase D

13,00 Polyethylene (Luwax ATM von BASF)

Herstellung:

35 Phase A quellen lassen. Phase B klar lösen. Phase B in Phase A einröhren. Mit Phase C neutralisieren. Danach Phase D einröhren.

Anwendungsbeispiel 34: Gesichtsseife

Phase A

40 25.0 Potassium Cocoate

20.0 Disodium Cocoamphodiacetate

2.0 Lauramide DEA

1.0 Glycol Stearate

2.0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 23

45 50.0 dest. Wasser

q.s. Citric Acid

60

Phase B

q.s. Konservierungsmittel
q.s. Parfumöl

5 Herstellung:

Phase A unter Röhren auf 70°C erwärmen, bis alles homogen ist.
pH-Wert auf 7.0 bis 7.5 mit Citric Acid. Alles auf 50°C abkühlen lassen und Phase B zugeben.

10 Anwendungsbeispiel 35: Gesichtsreinigungsmilch Typ O/W

Phase A

1,50 Ceteareth-6
1,50 Ceteareth-25
2,00 Glyceryl Stearate

15 2,00 Cetyl Alcohol

10,00 Mineral Oil

Phase B

5,00 Propylene Glycol
q.s. Konservierungsmittel

20 1,0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 29

66,30 dest. Wasser

Phase C

0,20 Carbomer
10,00 Cetearyl Octanoate

25 Phase D

0,40 Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine

Phase E

q.s. Parfümöl
0,10 Bisabolol

30

Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einröhren, kurz nachhomogenisieren.

Phase C anschlämmen, in Phase AB einröhren, mit Phase D neutralisieren und nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase E zugeben, nochmals homogenisieren.

Anwendungsbeispiel 36: Transparente Seife

4,20 Sodium Hydroxide

40 3,60 dest. Wasser

2,0 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 32

22,60 Propylene Glycol

18,70 Glycerin

5,20 Cocoamide DEA

45 10,40 Cocamine Oxide

4,20 Sodium Lauryl Sulfate

7,30 Myristic Acid

16,60 Stearic Acid
5,20 Tocopherol

Herstellung:

- 5 Alle Zutaten mischen. Die Mischung klar schmelzen bei 85°C. Sofort in die Form ausgiessen.

Anwendungsbeispiel 37: Peeling-Creme, Typ O/W

Phase A

10 3,00 Ceteareth-6
1,50 Ceteareth-25
3,00 Glyceryl Stearate
5,00 Cetearyl Alcohol, Sodium Cetearyl Sulfate
6,00 Cetearyl Octanoate

15 6,00 Mineral Oil

0,20 Bisabolol

Phase B

2,00 Propylene Glycol
0,10 Disodium EDTA

20 3,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 33e

q.s. Konservierungsmittel

59,70 dest. Wasser

Phase C

0,50 Tocopheryl Acetate

25 q.s. Parfümöl

Phase D

10,00 Polyethylene

Herstellung:

- 30 Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einröhren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren. Anschließend Phase D unterrühren.

35 Anwendungsbeispiel 38: Rasierschaum

6,00 Ceteareth-25
5,00 Poloxamer 407
52,00 dest. Wasser
1,00 Triethanolamine

40 5,00 Propylene Glycol

1,00 PEG-75 Lanolin Oil

5,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 5

q.s. Konservierungsmittel

q.s. Parfümöl

45 25,00 Sodium Laureth Sulfate

Herstellung:

Alles zusammenwiegen, danach rühren bis gelöst. Abfüllung: 90 Teile Wirksubstanz und 10 Teile Propan/Butan-Mischung 25:75.

5 Anwendungsbeispiel 39: After Shave Balsam

Phase A

0,25 Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer

1,50 Tocopheryl Acetate

0,20 Bisabolol

10 10,00 Caprylic/Capric Triglyceride

q.s. Parfümöl

1,00 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil

Phase B

1,00 Panthenol

15 15,00 Alcohol

5,00 Glycerin

0,05 Hydroxyethyl Cellulose

1,92 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 2

64,00 dest. Wasser

20 Phase C

0,08 Sodium Hydroxide

Herstellung:

Die Komponenten der Phase A mischen. Phase B unter Homogenisieren

25 in Phase A einröhren, kurz nachhomogenisieren. Mit Phase C neutralisieren und erneut homogenisieren.

Anwendungsbeispiel 40: Körperpflegecreme

Phase A

30 2,00 Ceteareth-6

2,00 Ceteareth-25

2,00 Cetearyl Alcohol

3,00 Glyceryl Stearate SE

5,00 Mineral Oil

35 4,00 Jojoba (Buxus Chinensis) Oil

3,00 Cetearyl Octanoate

1,00 Dimethicone

3,00 Mineral Oil, Lanolin Alcohol

Phase B

40 5,00 Propylene Glycol

0,50 Veegum

1,00 Panthenol

1,70 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 4

6,00 Polyquaternium-44

45 q.s. Konservierungsmittel

60,80 dest. Wasser

Phase C
q.s. Parfümöl

Herstellung:

- 5 Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B homogenisieren.
Phase B unter Homogenisieren in Phase A einröhren, kurz nachhomogenisieren.
Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

10 10 genisieren.

Anwendungsbeispiel 41: Zahnpasta

Phase A
34,79 dest. Wasser
15 3,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 31
0,30 Konservierungsmittel
20,00 Glycerin
0,76 Sodium Monofluorophosphate
Phase B
20 1,20 Sodium Carboxymethylcellulose
Phase C
0,80 Aromaöl
0,06 Saccharin
0,10 Konservierungsmittel
25 0,05 Bisabolol
1,00 Panthenol
0,50 Tocopheryl Acetate
2,80 Silica
1,00 Sodium Lauryl Sulfate
30 7,90 Dicalciumphosphate Anhydrate
25,29 Dicalciumphosphate Dihydrate
0,45 Titanium Dioxide

Herstellung:

- 35 Phase A lösen. Phase B in Phase A einstreuen und lösen. Phase C zugeben und unter Vakuum bei RT ca. 45 Min. rühren lassen.

Anwendungsbeispiel 42: Mundwasser

Phase A
40 2,00 Aromaöl
4,00 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
1,00 Bisabolol
30,00 Alcohol

64

Phase B

0,20 Saccharin
5,00 Glycerin
q.s. Konservierungsmittel
5 5,00 Poloxamer 407
0,5 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 7
52,30 dest. Wasser

Herstellung:

10 Phase A und Phase B getrennt klar lösen. Phase B in Phase A einröhren.

Anwendungsbeispiel 43: Prothesenhaftmittel

Phase A

15 0,20 Bisabolol
1,00 Beta-Carotene
q.s. Aromaöl
20,00 Cetearyl Octanoate
5,00 Silica
20 33,80 Mineral Oil

Phase B

5,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 15
35,00 PVP (20%ige Lösung in Wasser)

25 Herstellung:

Phase A gut mischen. Phase B in Phase A einröhren.

Anwendungsbeispiel 32: Hautpflegecreme, Typ O/W

Phase A

8,00 Cetearyl Alcohol
30 2,00 Ceteareth-6
2,00 Ceteareth-25
10,00 Mineral Oil
5,00 Cetearyl Octanoate
5,00 Dimethicone

35 Phase B

3,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 19
2,00 Panthenol, Propylene Glycol
q.s. Konservierungsmittel
63,00 dest. Wasser

40 Phase C

q.s. Parfümöl

Herstellung:

Phase A und B getrennt auf ca. 80 C erwärmen. Phase B in Phase A unter Homogenisieren einröhren, kurz nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40 C, Phase C hinzugeben, nochmals homogenisieren.

65

Anwendungsbeispiel 44: Hautpflegecreme, Typ W/O

Phase A

6,00 PEG-7 Hydrogenated Castor Oil
 8,00 Cetearyl Octanoate
5 5,00 Isopropyl Myristate
 15,00 Mineral Oil
 2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
 0,50 Magnesium Stearate
 0,50 Aluminum Stearate

10 Phase B

3,00 Glycerin
 3,30 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 10
 0,70 Magnesium Sulfate
 2,00 Panthenol

15 q.s. Konservierungsmittel

48,00 dest. Wasser

Phase C

1,00 Tocopherol
 5,00 Tocopheryl Acetate

20 q.s. Parfümöl

Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einröhren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C,
25 Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

Anwendungsbeispiel 45: Lippenpflegecreme

Phase A

10,00 Cetearyl Octanoate

30 5,00 Polybutene

Phase B

0,10 Carbomer

Phase C

2,00 Ceteareth-6

35 2,00 Ceteareth-25

2,00 Glyceryl Stearate

2,00 Cetyl Alcohol

1,00 Dimethicone

1,00 Benzophenone-3

40 0,20 Bisabolol

6,00 Mineral Oil

Phase D

8,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 33a

3,00 Panthenol

45 3,00 Propylene Glycol

q.s. Konservierungsmittel

54,00 dest. Wasser

Phase E
 0,10 Triethanolamine
 Phase F
 0,50 Tocopheryl Acetate
 5 0,10 Tocopherol
 q.s. Parfümöl

Herstellung:

Phase A klar lösen. Phase B dazugeben und homogenisieren. Phase C
10 addieren und schmelzen bei 80 C. Phase D auf 80 C erwärmen. Phase
 D zu Phase ABC geben und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40 C,
 Phase E und Phase F zugeben, nochmals homogenisieren.

Anwendungsbeispiel 46: Glänzender Lippenstift

15 Phase A
 5,30 Candelilla (Euphorbia Cerifera) Wax
 1,10 Bees Wax
 1,10 Microcrystalline Wax
 2,00 Cetyl Palmitate
20 3,30 Mineral Oil
 2,40 Castor Oil, Glyceryl Ricinoleate, Octyldodecanol, Carnauba,
 Candelilla Wax,
 0,40 Bisabolol
 16,00 Cetearyl Octanoate
25 2,00 Hydrogenated Coco-Glycerides
 q.s. Konservierungsmittel
 1,00 Polymerisat gemäß Herstellbeispiel 33e
 60,10 Castor (Ricinus Communis) Oil
 0,50 Tocopheryl Acetate
30 Phase B
 0,80 C. I. 14 720:1, Acid Red 14 Aluminum Lake
 Phase C
 4,00 Mica, Titanium Dioxide

35 Herstellung:

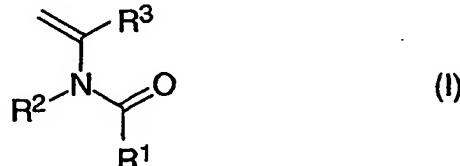
Die Komponenten der Phase A einwiegen und aufschmelzen. Phase B
 homogen einarbeiten. Phase C zugeben und unterrühren. Unter
 Röhren auf Raumtemperatur abkühlen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die erhältlich sind
 5 durch radikalische Ppropfcopolymerisation von

a) mindestens einer offenkettigen N-Vinylamidverbindung
 der allgemeinen Formel (I)

10



15

wobei R¹, R², R³ = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,
 und

20 b) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

auf eine polymere Ppropfgrundlage c), für kosmetische Anwendungen, mit der Maßgabe, daß falls die polymere Ppropfgrundlage eine polyetherhaltige Verbindung ist, das copolymerisierbare Polymer b) kein Vinylester darstellt.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerivate wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Reste R¹, R² und R³ in Formel (I) = H bedeuten.

35 4. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als c) ausgewählt ist aus

c1) polyetherhaltigen Verbindungen
 40 c2) Polymerisaten, die mindestens 5 Gew.% an Vinylpyrrolidon-Einheiten enthalten

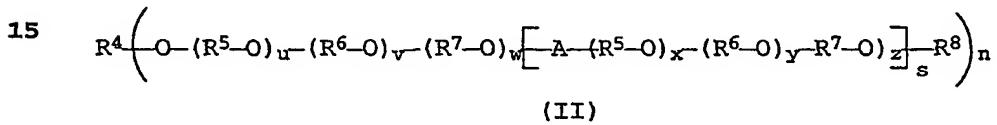
68

c3) Polymerisaten, die mindestens 50 Gew.% an Vinylalkohol-Einheiten enthalten

und/oder

5 c4) natürlichen Substanzen, die Saccharid-Strukturen enthalten.

5. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltige Verbindung c1) ausgewählt aus 10 Polymerisaten der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von > 300



20 in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

25 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

R⁵ bis R⁷
- (CH₂)₂-, - (CH₂)₃-, - (CH₂)₄-, - CH₂-CH(R⁹)-,
30 - CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

R⁹ C₁-C₂₄-Alkyl;

35 R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

A - C(=O)-O, - C(=O)-B-C(=O)-O,
- C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O;

40 B - (CH₂)_t-, Arylen, ggf. substituiert;

n 1 bis 1000;

s 0 bis 1000;

45 t 1 bis 12;

69

u 1 bis 5000;
v 0 bis 5000;
5 w 0 bis 5000;
x 0 bis 5000;
y 0 bis 5000;
10 z 0 bis 5000.

6. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren
Pfropfcopolymerisaten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeich-
net, daß die polyetherhaltige Verbindung c1) ausgewählt
ist aus Polymerisaten der allgemeinen Formel II mit einem
mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100000 (nach dem
Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander
folgende Bedeutung haben:

20 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-,
Polyalkoholrest;

25 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;
R⁵ bis R⁷
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁹)-,
-CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

30 R⁹ C₁-C₁₂-Alkyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;
n 1 bis 8;
35 s 0;
u 2 bis 2000;
v 0 bis 2000;
w 0 bis 2000.

45

70

7. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltige Verbindung c1) ausgewählt aus Polymerisaten der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

10

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

R⁵ bis R⁷

$-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^9)-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^{10}-\text{CH}_2-$;

15

R⁹ C₁-C₆-Alkyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

20

$$n = 1;$$

$s = 0;$

25

v 0 bis 500:

w 0 bis 500

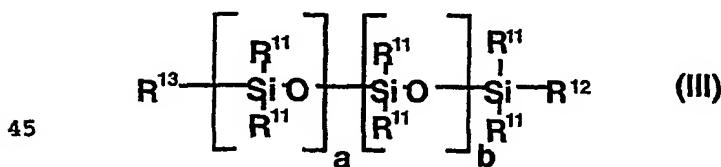
Vorwendung von

8. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltige Verbindung c1) ausgewählt ist aus polyetherhaltigen Silikonderivaten

35

9. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltige Verbindung c1) ausgewählt ist aus polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Formel III

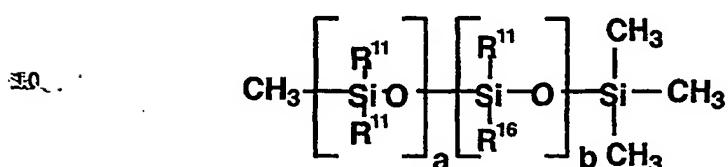
40



72

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder \neq 1 ist.

- 5 10. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Formel III folgende Bedeutung besitzt:



- 15 11. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltige Verbindung c1) ausgewählt ist aus Polymerisaten, die erhältlich durch Umsetzung von Polyethyleniminen mit Alkylenoxiden.

20

12. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen c1) durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten alkylenoxid-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.

25

13. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch
gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen c1)
durch Polymerisation von Polyalkylenoxidvinylethern und
30 gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren her-
gestellt worden sind.

14. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen c1) durch Polymerisation von Polyalkylenoxid(meth)acrylaten und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.

- 40 15. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren
Pfropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als weitere Comonomere des N-Vinylpyrrolidons
zur Synthese der Pfropfgrundlage c2) ausgewählt werden aus
der Gruppe:

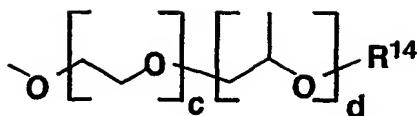
45

- 45 (N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol und alkylsubstituierte N-Vinylimidazole sowie deren Salze mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie deren quarternierter Produkte, unge-

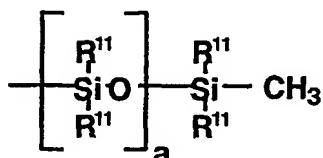
71

wobei:

5

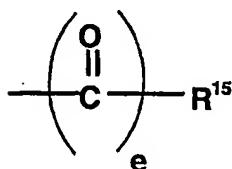
 $R^{12} = CH_3$ oder

10

 $R^{13} = CH_3$ oder R^{12} $R^{14} = H, CH_3,$ 

20

15



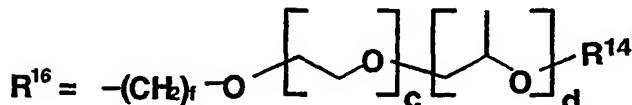
25

R^{15} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann, oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

30

und wobei die Reste R^{11} identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{16} sind, wobei:

35



40

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^{11} , R^{12} oder R^{13} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

45

und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

73

sättigte Sulfonsäuren, Diallylammoniumchlorid, Vinylester, Vinylether, Styrol, Alkylstyrole, monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure bzw. deren Salze, Ester, Amide und Nitrile, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester,

5 N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylate, sowie deren Salze mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.

16. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren
10 Ppropfcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
zeichnet, daß die Ppropfgrundlage c4) ausgewählt ist aus
Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden, oxidativ,
hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden,
chemisch modifizierten Oligo- oder Polysacchariden
15 und Gemischen davon.

17. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1, dadurch
gekennzeichnet, daß als weitere Comonomere b) ausgewählt
werden aus der Gruppe:

20 monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Salze,
Ester, Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten
Carbonsäuren, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester,
Diallylammoniumchlorid, Vinylester, Styrol, Alkylstyrole,
25 ungesättigte Sulfonsäuren, N-Vinylactame, Vinylether,
1-Vinylimidazol und Alkylsubstituierte Vinylimidazole sowie
deren Salze mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie deren
quarternierten Produkte, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)-
acrylate sowie deren quarternierten Produkte.

30 18. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate zumindest teilweise verseift werden.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	nal Application No
PCT/EP 01/09491	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 --

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 931 537 A (SHIN-ETSU CHEM. CO., LTD) 28 July 1999 (1999-07-28) page 10, line 18-24; claim 1; examples 7,54,96 -----	1
A,P	DE 199 07 587 A (BASF AG) 24 August 2000 (2000-08-24) cited in the application claim 1; examples 26,27,29 -----	1
A	DE 196 40 363 A (BASF AG) 2 April 1998 (1998-04-02) cited in the application claim 1 -----	1
A	WO 98 25981 A (BASF AG) 18 June 1998 (1998-06-18) example 1 -----	1,6
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

7 January 2002

14/01/2002

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten
al Application No
PCT/EP 01/09491

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH N.V.) 21 December 1994 (1994-12-21) column 6, line 27-32; claims 1,13; example 3	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/09491

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 931537	A	28-07-1999	CN EP JP JP	1230398 A 0931537 A2 11263708 A 11263706 A	06-10-1999 28-07-1999 28-09-1999 28-09-1999
DE 19907587	A	24-08-2000	DE WO EP	19907587 A1 0049998 A1 1154751 A1	24-08-2000 31-08-2000 21-11-2001
DE 19640363	A	02-04-1998	DE AT AU AU BR CN WO EP HU JP NO US ZA	19640363 A1 209026 T 724653 B2 4706797 A 9712152 A 1239421 A 9814164 A2 0929285 A2 9904147 A2 2001501659 T 991527 A 6231876 B1 9708692 A	02-04-1998 15-12-2001 28-09-2000 24-04-1998 31-08-1999 22-12-1999 09-04-1998 21-07-1999 28-04-2000 06-02-2001 19-05-1999 15-05-2001 29-03-1999
WO 9825981	A	18-06-1998	DE AU WO EP JP US	19651243 A1 5557998 A 9825981 A1 0944657 A1 2001506684 T 6248836 B1	18-06-1998 03-07-1998 18-06-1998 29-09-1999 22-05-2001 19-06-2001
EP 629649	A	21-12-1994	FR EP NO	2706471 A1 0629649 A1 942257 A	23-12-1994 21-12-1994 19-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Altenzeichen
PCT/EP 01/09491

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/06 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 931 537 A (SHIN-ETSU CHEM. CO., LTD) 28. Juli 1999 (1999-07-28) Seite 10, Zeile 18-24; Anspruch 1; Beispiele 7,54,96	1
A,P	DE 199 07 587 A (BASF AG) 24. August 2000 (2000-08-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 26,27,29	1
A	DE 196 40 363 A (BASF AG) 2. April 1998 (1998-04-02) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
A	WO 98 25981 A (BASF AG) 18. Juni 1998 (1998-06-18) Beispiel 1	1,6
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

7. Januar 2002

14/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bewilligter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Integriertes Aktenzeichen PCI/EP 01/09491

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH N.V.) 21. Dezember 1994 (1994-12-21) Spalte 6, Zeile 27-32; Ansprüche 1,13; Beispiel 3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. -
des Aktenzeichen
PCT/EP 01/09491

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 931537	A 28-07-1999	CN 1230398 A EP 0931537 A2 JP 11263708 A JP 11263706 A	06-10-1999 28-07-1999 28-09-1999 28-09-1999
DE 19907587	A 24-08-2000	DE 19907587 A1 WO 0049998 A1 EP 1154751 A1	24-08-2000 31-08-2000 21-11-2001
DE 19640363	A 02-04-1998	DE 19640363 A1 AT 209026 T AU 724653 B2 AU 4706797 A BR 9712152 A CN 1239421 A WO 9814164 A2 EP 0929285 A2 HU 9904147 A2 JP 2001501659 T NO 991527 A US 6231876 B1 ZA 9708692 A	02-04-1998 15-12-2001 28-09-2000 24-04-1998 31-08-1999 22-12-1999 09-04-1998 21-07-1999 28-04-2000 06-02-2001 19-05-1999 15-05-2001 29-03-1999
WO 9825981	A 18-06-1998	DE 19651243 A1 AU 5557998 A WO 9825981 A1 EP 0944657 A1 JP 2001506684 T US 6248836 B1	18-06-1998 03-07-1998 18-06-1998 29-09-1999 22-05-2001 19-06-2001
EP 629649	A 21-12-1994	FR 2706471 A1 EP 0629649 A1 NO 942257 A	23-12-1994 21-12-1994 19-12-1994